19日本国特許庁(JP)

00 特許出願公開

母 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-214709

(1) Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成 2年(1990) 8月27日

C 08 F 210/04 4/642 MJH MFG 8721-4 J 7921-4 J 7107-4 J

08 L 23/00 LCD

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全8頁)

公発明の名称

エチレン・プロピレン共重合体

②特 顧 平1-323686

②出 順 平1(1989)12月13日

優先権主張

@1988年12月16日@米国(US)@285416

の発明 考

スチープン カスター

カナダ国オンタリオ、サーニア(番地なし)ポリサー リ

デービス

ミテフド 気付

の出 顧 人 ポリサー リミテッド

カナダ国オンタリオ、サーニア(番地なし)

四代理人 弁理士 淺村 皓 外2名

明書書

1.発明の名称

エチレン・アロビレン共重合体

2.特許請求の範囲

- (1) 57~85モル%の結合アロビレン単位及び それに対応して100モル%まで、43~15モル%の 結合エチレン単位からなるエチレン・アロビレン 共重合体において、
- i) 1°C 核磁気共鳴スペクトル分析により 決定して、0.5~1.5の反応性比積rirz、及び
- ii) 赤外継スペクトル分析により決定して 0 %より大きなアイソタクチック指数、 の両方を有することを特徴とするエチレン・アロ ピレン共業合体。
- (2) 3~50%のアイソタクチック指数を有する請求項1に記載のエチレン・アロビレン共営合体。
- (3) 10〜25%のアイソタクチック指数を有す 8 請求項1に記載のエチレン・アロビレン共並合

- (4) 50,000より大きな平均分子量を有する額求項3に記載のエチレン・プロピレン共業合体。
- (5) 1.5~2.0の多分数指数を有する第末項 4 に記載のエチレン・プロビレン共重合体。
- (6) 熱可競性αオレフイン重合体と、額求項 1に記載のエチレン・プロピレン共重合体との混合物。
- (7) 無耳間性αオレフイン重合体がポリプロ ピレンである論文項6に記載の混合物。
- (8) 57~85モル%の結合プロピレン単位及び それに対応して合計100モル%まで、43~15モル %の結合エチレン単位からなるエチレン・プロピ レン共重合体の重合方法において、前記エチレン・ プロピレン共享合体が
 - i) 0.5~1.5の反応性比積rira、及び
- ii) 0%より大きなアイソタクチック指数、 をもつことを特徴とし、エチレンとプロセレンを、
- `(4) 式:



(式中、MはTi、HI及びZrから選択された第日 B族全員であり、Xi及びXzは同じか又は異なり、 具果、塩素及びメチルから選択され、しi及びしz は同じか又は異なり、前配し'及び前配しzの各々 はシクロペンタジエニル リガンドであり、R'は 前配しi及び前配しzに結合したCi-ze更化水素で ある)

の均質キラル触媒及び、

〔世来の技術〕

- (b) アルモキサン助放成、 の存在下で - 80~110℃の進度で意合することを 特徴とするエチレン・プロピレン共業合体宣合方 法。
- (9) し、及びし、の買方がテトラヒドロインデニル リガンドである論求項8に記載の方法。

周期徴表(Handbook of Chemistry and Physics、CRC Press、第48版(1968))第7b族企業を含有するキラル触媒及びアルモキサン(alsoxase)助放媒(co-catalyst)の存在下で、後に配達する重合条件で重合させることにより製造することができる。

米国特許第3,112,115号(ナグラーその他)及び 米国特許第3,300,459号(ナックその他)明報書は、 アルミニウム アルキルを含む不均質触媒系を用 いてエチレンとプロピレンを共重合することを表 えている。特に、ナックその他は、20~70重量% のエチレンを有するエラストマー、エチレン・プロピレン共成合体について述べている。

上記チグラー・ナックの発明は、選常"BPゴム"と呼ばれているエラストマー エチレン・プロピレン共立合体を含む扱つかの資業的に重要な要品を開発するための技術的基礎を与えるのに使立ってきた。最近、アルモキサンと組合せて開展律表第7%、V》、〒5又は百銭の金属のメクロセン(罪ちレクロペンタジエニル又はインデニル リ

- (10)、Rがエクンである筒衣項9に記載の方法。
- (11) 宣音温度が-10~40でである請求項10に 記載の方法。

3、発明の詳細な説明

〔直集上の利用分野〕

本発明は、要用なエチレン・プロピレン共立合体及びその製造方法に関する。特に、本発明は 0.5~1.5の反応性比较 (reactivity ratio product) riri及び 0% より大きなアイソタクチック指数の両方を有することを特徴とする、57~85 モル%のプロピレン単位を有する新規なエラストマー エチレン・プロピレン共立合体に関する。

本元明の共産合体は 0.5~1.5の反応性比較 rira を有するので、それらはホモボリマー単位の実質 的な "プロック"を含まない。しかし、本元明の共 重合体は、 0 %より大きなアイソククチック指数 を有する共産合体として示されるような立体特異 性を有することを特徴とする短いボリアロビレン 連貫を含んでいる。

本元明の共産合体は、エチレンとプロピレンを、

ガンドを有する化合物)は、エチレン・アロビレン単量体混合物に対する振めて活性を重合触域であることが発見された。これに関し、数州特許出版128,048のアプストラクトには、少なくとも二級類の非キラル触媒を用いて製造されたエチレンアロビレン共宜合体が記載されている。しかし、それら触媒は非キラルであるので、それらは本来のメより大きなアイソタクテック指数を有する共宜合体を生ずることができない。

メクロセン ピス(シクロペンタジエニル) 二塩 化ジルコニウム及びピス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム モノメチル ハロゲン化物は、アルモキサンと一緒に用いると、エチレン・アロピレン共重会のための活性放棄になることが知られている。例えば、米国特許第4.542,199号明細書には、式CH₂CHR(式中、RはH又はC₁₋₁。アルキルである)のオレフインを他のオレフインと一緒に共産会するためにそのような触媒系を使用することが記載されている。しかし、この場合も肯強の触媒はキラルではなく、使って基本的に0%

より大きなアイソタクチック指数を有するエチレン・プロピレン共業合体を重合することはできない。

〔本晃明の要 〕

エラストマー エチレン・アロビレン共重合体 は、これまで多くの形で合成されてきたことは当 業者に認められるであろう。そのような共重合体 の特徴は、結晶度、分子量、分子量分布及び単量 体連銀分布の如き分子構造の特徴に関して記述さ れるのが典型的である。

倒えば、米国特許第4,481,652号に記載されているように、プロック共業合体は特によく知られている。そのようなプロック共業合体は、アイソククチック ポリプロピレン連鎖を合んでいてもよいが、それらは本発明の共業合体とは明確に異なっている。何故ならプロック共産合体は、実質的に1.5より大きな反応性比較ririを有することを特徴とするからである。

市販のエチレン・プロピレン ゴムもよく知られている。これらのゴムは、それらを製造するの

%の結合エチレン単位からなるエチレン・プロピ レン共重合体において、

- i) ^{1 a} C 核磁気共鳴スペクトル分析により 決定して、0.5~1.5の反応性比積 rirz、及び
- ii) 赤外線スペクトル分析により決定して O %より大きなアイソタクチック権数。

の両方を有することを特徴とするエチレン・プロ ピレン共重合体を与える。

本発明の共重合体は、可換性で、ゴム状の基度を有する。

別の意味として本発明は、57~85モル%の結合 プロピレン単位及びそれに対応して合計100モル %まで、43~15モル%の結合エチレン単位からな るエチレン・プロピレン共富合体の重合方法にお いて、首配エチレン・プロピレン共富合体が

- 1) 0.5~1.5の反応性比模riri、及び
- ii) 0%より大きなアイソタクチック指数、の両方をもつことを特徴とし、エチレンとプロピレンを
 - (a) 式:

に用いられた放媒の種類により二つの大きな種類 に分類することができる。

チタン触媒を用いると、5~1、特に3~2の 反応性比積ririを有する共重合体を与える。

バナジウム放掘を用いると、0.1~0.5反応性比限rirsを有する共富合体を生ずるのが典型的であるが、更に度・尾結合及びその逆型の両方でプロピレンの付加を起こす [Encyclopedia of

Polymer Seience and Engineering, John Hiley and Sonn, Vol. 6 (1985)]

0.5~1.5の反応性比積riri及び 0 分より大きなアイソタクチック指数の両方を有するエラストマー エチレン・アロビレン共業合体は今まで報告されておらず、そのような共業合体が、選択されたキラル触媒とアルミノキサン助触媒とからなる触媒系の存在下でエチレンとアロビレンを重合することにより得ることができると言うことも報告されていない。

本発明は、57~85モル%の結合プロピレン単位 及びそれに対応して100モル%まで、43~15モル



(式中、MはTi、HI及びZrから選択された第日 b族金属であり、Xi及びXiは同じか又は異なり、 具素、塩素及びメチルから選択され、Li及びLi は同じか又は異なり、前配Li及び前配Liの各々 はシクロペンタジエニル リガンドである) の物質キラル触媒、及び

(b) アルモキサン助触媒、

の存在下で-60~110℃の温度で重合することを 特徴とするエチレン・プロピレン共复合体重合方 抜を与える。

ここで用いられる用盤「シクロベンタジエニル リガンド」とは、式(C。R。)(式中、各Rは同じか 又は異なり、水素又は、1~20個の炭素原子を育 するアルキル、アルケニル、アニル、アルカニル の知を異化水素基である)によって表すことができる広範な程度のリガンドを指すものとする。シクロペンタジエニル リガンドの好ましい例は、シクロペンタジエン、インデン、特にテトラヒドロインデンである。

(詳細な記述)

エチレン・プロピレン共富合体の分子的特徴を記述する一つの方法は、単量体選択分布である。 股知の平均組成を有する宣合体から出発して、単 量体選択分布はスペクトル分析を用いて決定する ことができる。「C 核磁気共鳴スペクトル分析 (「C NMR)はこの目的に極めて好ましく、スペクトルピークの複分によりディアーデン (diad) 及びトリアーデン (triad)分布を電立するのに用いられている。 (「C NMRがこの分析のために 用いられない場合には、実質的に低いriri生成物が通常得られている)。

反応性比較rire(ここで、riはエチレンの反応性比であり、riはプロピレンの反応性比である) は、次の式を選用することにより資定されたディ

比模ririが1に等しい共食合体だけが"統計的にランダム"であるとして定義されている)。更に、1.5より大きな反応性比較ririを有する共産合体は、比較的長いホモボリマー連貫を含み、"プロック"型であると言われている。

エチレン・アロビレン共宜合体を特徴づける第二の方法は、ポリアロビレン選択のアイソタクチック性による方法である。 赤外線(IR)スペクトル分析は、アイソタクチック ポリアロビレン選択を分析するのに好ましい方法である。ポリアロビレンのIRスペクトルは、997ca-'及び973ca-'で収察される二つのピークに分割される。997ca-'の吸収率を973ca-'の吸収率で割った度は、アイソタクチック性の尺度として認められている。この憲は普通100を掛けて%にし、"アイソタクチック物数"として含及されている。本発明の共産合体は、0%より大きく、好ましくは3~50%、特に10~25%のアイソタクチック物数を有する。

本売明の共重合体は、更に狭い分子量分布を有することを 像とする。分子量分布を記述するの

アーデン分布から計算することができる:

$$r=r=4(BB)(PP)/(BP)^{2}$$
 (1)

$$r_{E} = K_{11}/K_{12} = 2(BB)/EPX$$
 (2)

$$R_{P} = K_{11}K_{11} = 2(PP)X/(EP)$$
 (3)

$$N_p = ((PP) + (EP/2))/(EP/2)$$
 (4)

$$N_{*}= ((EE)+(EP/2))/(EP/2)$$
 (5)

P = (PP) + (EP/2):

$$B = B B + (B P / 2)$$
 (6)

ここて

共富合理論の用語に選じている人達によく知られているように、反応性比核ririが 0 であるとは "交互"共全合体を定め、反応性比核が 1 であるととは "統計的にラングム"である共全合体を定めるものと言われている。もっと一般的に用いられている言葉で言えば、0.5~1.5の反応性比核ririを有する共全合体は、一般にラングムであると言われている(しかし、仮密な理論的用語では、反応性

に、"多分散指数"(polydispersity index)(重量平均分子量 Muを、数平均分子量 Muで割った高)を用いるのが典型的である。本発明の好ましい共重合体は、1.5~2.0の多分散指数を有し、50.000より大きな重量平均分子量を有する。

本発明は、0.5~1.5の反応性比較riri及び1より大きなアイソククチック指数を有するエチレン・プロピレン共産合体を製造する方法も与える。その方法の本質的要点は、キラル触媒を用いることにある。なぜなら、非キラル触媒は、重合で高度のアイソククチック性を有するポリアロピレン温候を生じないからである。

本見明の方法で用いられるキラル放属は、次の 一段式:

$$\begin{array}{cccc}
R^{i} \\
\downarrow & \\
X_{i} & X_{t}
\end{array}$$
(1)

(Mは、チタン、ハフニウム及びジルコニウムから選択された第3b族会属である)

によって例示されるように第号 b族全国及び二つ の架装されたリガンドを合んでいる。

し。及びし。は同じか又は異なり、央々シクロペンタジエニル リガンドであり: X。及びX。は同じか又は異なり、典素、塩素及びメチルから選択され: R・は、質記し、及び質記し。に結合したCiceの単化水素である。

上記式(!)による三つの極めて好ましいキラル 触媒は、ピス(インデニル)エタン 二塩化ジルコ ニウム、ピス(インデニル)エタン 二塩化チタン、 及びピス(テトラヒドロインデニル)エタン 二塩 化ジルコニウムである。

本発明の触媒は、アルミノキサン助触媒と一緒に用いられる。アルミノキサンと言う用語は、アルミニウム アルキルと少量の水とを注意深く反応させることにより得られるよく知られたアルミニウムのよく知られた酸化物を指す。アルミノキサンは、米国特許第4.542.199号明経常に記載さ

するが、それによって本売明は限定されるもので はない。

FR 1

この例は、キラル触媒、ビス(インデニル)エタン 二塩化ジルコニウム及びビス(テトラヒドロインデニル)エタン 二塩化ジルコニウムの製造について記述する。

A. <u>ビス(インデニル)エタン 二塩化ジルコニ</u> ウム

最初に、ビス(インデニル)エタンを、インデン化リチウムとジプロムエタンとをテトラヒドロフラン/ジメチルプロピレン尿素海媒(250/12体限比)中で反応させることにより調製する。次にビス(インデニル)エタン二塩化ジルコニウムを、ピス(インデニル)エタンと、ZrCl.のジテトラヒドロフラン付加物とを、文献 [コリンズその他、J. Organomet. Chem. 342, 21 (1988)]に報告されている方法に従い反応させることにより製造する。得られる化合物は、明るい責色の固体である。

B. ビス(テトラヒドロインデニル)エタン ニ

れているように、水和金属塩とアルミニウム アルキルとを反応させることにより製造されるのが 任ましい。

アルミノキサンの構造は、完全には理解されていない。使って、どのような理論によっても束縛されたくはないが、今までに推定されている下に示したアルミノキサンの構造は代表的なものである:

(式中、Rは C_{1-1} *アルキル、好ましくはメチルであり、aは $4\sim20$ の整数である)。

選切なアルミノキサンは、蜜温でトルエンに溶解する。

本発明の方法は、-60~110℃、好ましくは -10~40℃の温度で完了させることができる。 本発明の更に詳細な点を次の実施例により例示

塩化ジルコニウム

ビス(テトラヒドロインデニル)エタン 二塩化ジルコニウム (BTB1EZrC1。)は、上途のビス(インデニル)エタン二塩化ジルコニウムの水素化により製造された。水素化はCH。Cl。中でPtO。を用いて1500psigで4時間で完了された。PtO。はう造により除去され、CH。Cl。は真空中で除去された。得られた白色の結晶固体をトルエンで洗浄し、ろ過した。

例 2

この例は、アルミノキサンの関製について記述 する。

Als(SO₄),・16H₃O(0.2モルのH₃Oを与えるのに充分な量)を、撹拌しながら純粋なトリメナル アルミニウム("TMA"、0.2モル)をゆっくり添加し、アルゴン下で250ceの無水トルエン中にスラリーにし、次に富温で48時間撹拌した。次にろ過した後、約2~4gの白色固体が得られた。TMAは毎めて発火性(pgrrophoria)なので、厳密に空気に鳴さないように維持された。改良され

たアルミノキサンはトルエンに対じ可溶性であった。

何 3

この例はエチレンとアロビレンの共重合を例示する。

重合は1.4の王宏付版中で、次のようにして行なわれた:

不活性雰囲気箱中で、版にアルモキサン("AO"、例2の手順に従い回顧されたもの0.20g)を入れ、磁気操作権及び、二つの穴が開いた王冠を被せた原を、ファ素化ゴム パッキングで密封した。200 eeの銀水トルエンを撤加し、その既を5ガロン水浴中に入れた。搭液を保給混合物(エチレンとアロピレン)で15peigで吹き払い、それで施和した。単量体を400~1000scenで返の内外に供給し、圧力を加圧関節器により維持した。液量質量器(マチソン(Hathesen)ダイナ・プレンダー(Byne-Blender)(登録陶器名)8219型)を用いてエチレンプロピレン単量体混合物が動的に開製された。定常状態に到達した使、触媒溶液(トルエン中に1.6

DSCは、デュボン8900熱分析装置を用い、走 支速度を15℃/分及び-150~150℃で行なわれた。 フイルムを150℃でプレスし、スペクトルを吸 収法でプルッカーIPS-45PTIRを用いて記 乗した。BPの定量化は、次の補正式を用いて経 験的に行なわれた。

[log(abe,,,,/abe,,,)-.795]/[-.023]=

高温GPCは、成る試料について一般的接正及 び次の定数(トリクロロベンセン中135℃)を用い て行なわれた:

K

ポリスチレン 1.75×10-1 0.67 ポリプロピレン 1.90×10-1 0.725 ポリエチレン 4.06×10-1 0.725

PE及びPPについてのKの平均値を、PP共 重合体試料について用いた。

上記分析測定復を用いて、重合体の分子量、反 応性比及びアイソタクチック指数の特徴を定めた。 ×10°MのBTELEZrCl。を入れたもの4.3ce)を添加した。重合を希望の時間後、Zceのエタノールを抵加することにより停止させた。次に立体降客フェノール酸化防止剤〔イルガノックス(IRGAHOX)(登録賞集名)B225、0.2g〕を溶液へ添加し、重合体を要集させ、エタノールで洗浄した。重合体クランプ(erumb)を洗浄し、次にろ通し、真空中60でで乾燥した。

審徴中のエチレンとプロピレンの濃度を、トルエン中、15peig、 0 でで審弦を負和させるのに必要な各単量体の量の比量測定により決定した。

この例及び次の例の重合体を、「C NMR、 示差熱分析(DSC)、フーリエ変換赤外能分析(F TIR)及びゲル速温クロマトグラフィー(GPC) を含めた方法により分析した。

高速^{1.2}C NMRは、ブルッカー(Braker)250 MRx分光光度計を用いて、1,2,4-トリクロロベ ンゼン中140℃で、90° パルス及び15分リサイク ル時間を用いて完了した。室温^{1.2}C NMRは幾 つかの賃金体試料について完了した。

				-				
 いい チック物数(光)	53		=	•	•	•	emilC NMRで決定された共譲合体のエチレンのモル公	作供物物部選択のエナソンのモケ% (エチレン+アロピアン=:100モケ%
:	9.83	1.1	1.15	9.74	. 53	0.93	6	ם
-	•	-	_	•	•	•	*	, h
_	_	_	_	_	_	_	71	*
	0.08	0.23	0.20	ä	0.20	=	**	2
		•	•	•	•	•	W.	+
ī.	8.66		5.94	8.57 9.08	60.	5.50 0.17	=	Ħ
	•	÷	ĸ.	•	÷	-	40 Var	×
EAN BEAN BPEG/2rg/m	12	. 801	56	9	90	61	N M R C S	ナレンのモル
E E A X E	1.70	•	•	9.80	24.50	19.40	J	エの短短器
ホマメ	17	22 .	2			81	¥.	***

-

#

表1に示した反応性比符(riri)の数値は、背越 の式及び表2に示したデーターを用いて計算され た。表1のデーターから、実験1、2及び3の本 発明の重合体の反応性比積は1に近く、ランダム 共重合体であることを示しているのが分かる。更 に、本発明の重合体のアイソタクチック指数は0 がより大きく、実験2及び3の本発明の重合体で は特に高い。これに対し、比較実験4、5及び6 の重合体のアイソタクチック指数は0である。

実験2の共重合体は、GPC分析で58,000の重 量平均分子量(Ma)及び1.8の多分数指数を持つこ とを示していた。

この共重合体の試料を222年のシートに圧抑度 形した。そのシートから切り出した試料について、 ASTM D412で与えられている試験方法に従い。 応力選み制定が行われた。実験2の共重合体は、 1240%の破販時伸び及び9.2M Paの最大拡張力を 持つことが判明し、それは非常に大きな生の強度 を持つことも一緒に示していた。

ーを更に与える。其なった水準で結合アロビレン を含む一連の重合体を、例3に配載した重合方法 実職 共重合体のプロ アイソタクチック に従い製造した。共重合体の組成(アロビレンモ ル%)は、アイソタクチック指数と両様に、FT 1Rによって決定された。結果を表ろに示す。

£.2				
实验		アイソタクチック		
	ピレンモル%	推数(%)		
40-C	100	8 9		
41 -	77	50		
42	77	43		
43	76	43		
44	76	43		
45	78	41		
4.8	75	47		
47	75	42		
48	74	32		
49	72	38		
50	70	31		
5 L	69	32		

8.2

いて NMRデーナー

世世	<u> </u>					
544	25.42	22.08	19.87	10.79	6.32	1.06
544	7.74	9.44	9.82	12.09	9.33	Z.47
Sed	1.56	2.53	3.22	8.56	10.90	9.80
5	0.68	1.73	0.93	2.49	2.63	1.42
Sed	0.00	6.83	1.15	3.23	5.90	9.27
2 [ं] वव	0.00	0.62	1.06	4.93	13.43	51.49
Sbd	1.39	2.56	3.34	8.01	10.44	9.75
214	4.15	4.87	5.27	8.2t	4.80	0.90
# #	<u> የ ም – ታ</u>	_				
FF	0.718	0.814	0.381	0.279	0.158	0.023
EP	0.263	0.336	0.368	0.533	0.508	0.265
99	0.020	0.050	0.070	0.188	0.336	0.712
2 2	T. PP	- 5				
			e			

EE = 1/2(Sbd+Sdd) + 1/4(Sad)

この例はアイソタクチック指数に関するデータ

表3(鏡き)

	ピレンモル%	推致(%)			
52	89	24			
53	`67	23			
54		21			
55	63	12			
56	43	10			
57	61	10			
58	57	10			
59-C	53	0			
80 - C	50	0			
C = 比較実験					
54 5					
本 兒	明のエラストマー	エチレン・アロピレン			
共宜合	体は、無可疑性の	-オレフィン重合体と混			
* + *	のに達している。	この例は、本発明のエチ			
レン・	アロビレン共重合	体とポリアロピレンとの			
混合物	の製造を例示する	•			
プロ	ヒレンモ24モル%	きひエチレン・アロビレ			

ン共宜 体を何3に記載の方法に使い製造した。 次にこの共宜合体10、20、30及び40重量%と、ヒモント(Winest)から商富名アロファックス 6331 (Profax)として売られているアイソタクチックポリアロビレンとの混合物を、内部混合器で約170℃で約8~10分間混合することにより無疑した。得られた混合物は目で見て均質であり、二つの賃合体が相容性を持つことを示していた。

代理人 线材 韓